(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro





(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 15. Januar 2004 (15.01.2004)

PCT

# (10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 2004/005383 A1

(51) Internationale Patentklassifikation7: C08J 9/18, 9/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006895

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. Juni 2003 (30.06.2003)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität: 102 30 583.8

5. Juli 2002 (05.07.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MALETZKO, Christian [DE/DE]; Rudolf-Virchow-Str.8, 67122 Altrip (DE). DIETZEN, Franz-Josef [DE/DE]; Pommern Str. 5 a, 67454 Hassloch (DE). KEPPELER, Uwe [DE/DE]; Weinbietstr.13, 67126 Hochdorf-Assenheim (DE). BRAUN, Frank [DE/DE]; Riedsaumstr.53, 67063 Ludwigshafen (DE). HAHN, Klaus [DE/DE]; Im Bügen 9, 67281 Kirchheim (DE). DE GRAVE, Isidor [BE/DE]; Mandelring 3, 67157 Wachenheim (DE).

- (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der f\u00fcr Änderungen der Anspr\u00fcche geltenden Frist; Ver\u00f6ffentlichung wird wiederholt, falls \u00e4nderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: OPEN-CELL POLYPROPYLENE PARTICLE FOAMS

(54) Bezeichnung: OFFENZELLIGE POLYPROPYLEN-PARTIKELSCHÄUME

(57) Abstract: The invention relates to foamed particles of propylene polymers that contain more than 40 % of open cells. These particles are produced by impregnating a propylene polymer mini granulate containing 1 to 40 % by weight of a cell opener with a volatile propellant in aqueous suspension and subsequent expansion.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Schaumstoffpartikel von Propylenpolymerisaten, die mehr als 40 % offene Zellen enthalten. Sie werden hergestellt durch Imprägnierung von Propylenpolymerisat-Minigranulat, welches 1 bis 40 Gew. % eines Zellöffners enthält, mit einem flüchtigen Treibmittel in wässriger Suspension und anschließendem Entspannen.





Offenzellige Polypropylen-Partikelschäume

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft offenzellige Schaumstoffpartikel auf Basis von Propylenpolymerisaten.

Schaumstoffteile aus Propylenpolymerisaten werden in steigendem 10 Maße für Automobilinnenteile, als Verpackungsmaterialien und für Freizeitartikel eingesetzt. Man erhält sie durch Nachexpandieren und Versintern von entsprechenden Schaumstoffpartikeln. Diese wiederum werden nach bekannten Verfahren (z.B. EP-A 95109) hergestellt durch Imprägnieren von Polypropylengranulat in wässriger 15 Suspension in einem Druckbehälter mit einem flüchtigen Treibmittel und anschließendem entspannen. Derart hergestellte Schaumstoffpartikel zeigen im DSC-Thermodiagramm einen sogenannten Doppelpeak, d.h. mindestens einen Hochtemperaturpeak bei einer höheren Temperatur als dem Schmelzepeak des eingesetzten Propy-20 lenpolymerisats (siehe z.B. EP-A 415744). Sie zeichnen sich durch eine besonders gute Verarbeitbarkeit und gute mechanische Eigenschaften, z.B. Wärmestandfestigkeit aus. Normalerweise sind derartige Schaumstoffpartikel geschlossenzellig; z.B weisen die Schaumstoffpartikel nach EP-A 95109 mindestens 65 % geschlossene 25 Zellen auf. Dies ist in den meisten Anwendungsfällen auch erwünscht.

In der EP-A 1016690 sind Schaumstoffpartikel aus Propylenpolymerisaten beschrieben, die Wasser als Treibmittel sowie 0,05 bis 30 10 Gew.% eines hydrophilen Polymeren, z.B. ein Polyamid, einen Polyester oder Polyvinylalkohol enthalten. Sie enthalten aber mindestens 85 % geschlössene Zellen, sind also nicht offenzellig.

Offenzellige Kunststoffschaumstoffe sind im allgemeinen elasti35 scher als geschlossenzellige und sie haben eine schalldämpfende
Wirkung, was z.B. für Automobilinnenverkleidungen und bei manchen
Verpackungsmaterialien von Vorteil ist. In WO 00/15700 sind
offenzellige Polyolefinschaumstoffe mit guten schallabsorbierenden Eigenschaften beschrieben. Es handelt sich dabei um Platten,
40 Folien oder Rohre, die durch Extrusion einer Polyolefinschmelze
zusammen mit einem flüchtigen organischen Treibmittel hergestellt
werden. Bei dieser Schaumextrusion können nur Formteile mit einfacher Geometrie hergestellt werden; außerdem zeigen die Schaumstoffe nicht den oben beschriebenen Doppelpeak im DSC-Thermodia45 gramm, so dass z.B. ihre Wärmestandfestigkeit für manche Einsatzzwecke unzureichend ist.

Der Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, offenzellige Schaumstoffpartikel auf Basis von Propylenpolymerisaten bereitzustellen, die insbesondere gute mechanische Eigenschaften und eine vielseitige Weiterverarbeitbarkeit zeigen.

5

Gegenstand der Erfindung sind dementsprechend offenzellige Schaumstoffpartikel mit einer mittleren Partikelgröße von 1 bis 10 mm und einer Schüttdichte von 5 bis 200 g/l auf Basis von Propylenpolymerisaten mit einer Offenzelligkeit (nach DIN-

10 ISO 4590) von mehr als 40 %.

Derartige offenzellige Schaumstoffpartikel werden nach einem bevorzugten Verfahren hergestellt durch Imprägnieren von Propylenpolymerisat-Partikeln in wässriger Suspension in einem Druck-

15 behälter bei erhöhter Temperatur mit einem flüchtigen Treibmittel und anschließendem Entspannen. Die Propylenpolymerisat-Partikel enthalten 1 bis 40 Gew.% eines Zellöffners, z.B. einen polaren wasserunlöslichen Thermoplasten, ein wasserlösliches Polymeres oder einen nadelförmigen anorganischen Feststoff.

20

Propylenpolymerisate im Sinne der Erfindung sind:

- a. Homopolypropylen,
- 25 b. Randomcopolymer des Propylens mit bis zu 15 Gew. Ethylen und/oder Buten-1, vorzugsweise ein Copolymer von Propylen mit 0,5 bis 6 Gew. Ethylen oder mit 0,5 bis 12 Gew. Buten-1 oder ein Terpolymer aus Propylen, 0,5 bis 6 Gew. Ethylen und 0,5 bis 6 gew. Buten-1,

30

- c. Mischungen von a. oder b. mit 0,1 bis 75, vorzugsweise 3 bis 50 Gew.% eines Polyolefin-Elastomeren, z.B. eines Ethylen/ Propylen-Blockcopolymeren.
- 35 Geeignet sind sowohl mit Ziegler- als auch mit Metallocen-Katalysatoren hergestellte Propylenpolymerisate.

Der Kristallitschmelzpunkt (DSC-Peak-Maximum der Propylenpolymerisate liegt zwischen 120 und 170 °C. Ihre Schmelzwärme, be-

- 40 stimmt nach der DSC-Methode, liegt vorzugsweise zwischen 50 und 110 J/g, der Schmelzindex MFI (230 °C, 2,16 kp) nach DIN 53735 zwischen 2 und 25 g/10 min.
- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen offenzelligen Schaumstoff-45 partikel geht man aus von Granulat, welches vorzugsweise mittlere Durchmesser von 0,2 bis 10, insbesondere von 0,5 bis 5 mm hat. Dieses meist zylinderförmige oder runde Minigranulat wird herge-

stellt durch Extrudieren des Propylenpolymerisats zusammen mit dem zuzumischenden Zellöffner und weiteren Zusatzstoffen, Auspressen aus dem Extruder, gegebenenfalls Abkühlen und Granulieren.

5

Wesentlich ist, dass das Minigranulat 1 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 35 Gew.% eines Zellöffners enthält. Bevorzugte Zellöffner sind polare, wasserunlösliche Thermoplasten, vorzugsweise ein Polyamid (PA) oder Polyoxymethylen (POM); wasserlösliche 10 Polymere, vorzugsweise Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyvinylacetat und Polyethylenoxid; ferner nadelförmige anorganische Feststoffe, vorzugsweise Schnittglas mit einer Länge von 0,25 bis 5 mm. Da-

rüberhinaus kann das Minigranulat übliche Zusatzstoffe, wie Antioxidantien, Stabilisatoren, Flammschutzmittel, Wachse, Pigmente,

15 Farbstoffe und insbesondere Nucleierungsmittel, wie Talkum, Graphitpulver, pyrogene Kieselsäuren, Zeolithe, Bentonite und Polyolefinwachse enthalten.

Das Minigranulat wird einem Rührreaktor in einem Suspensions20 medium dispergiert. bevorzugtes Suspensionsmedium ist Wasser. In
diesem Fall müssen Suspensionshilfsmittel zugesetzt werden, um
eine gleichmäßige Verteilung des Minigranulats im Suspensionsmittel zu gewährleisten. Geeignete Suspensionshilfsmittel sind
wasserunlösliche anorganische Stabilisatoren, wie Tricalcium-

- 25 phosphat, Magnesiumpyrophosphat und Calciumcarbonat; ferner Polyvinylalkohol und Tenside, wie Arylsulfonate und Fettalkoholoxylate. Sie werden in Mengen von 0,05 bis 5 Gew.%, bezogen auf das Minigranulat, eingesetzt. Der Suspension wird ein flüchtiges Treibmittel in Mengen von 2 bis 50 Gew.%, vorzugsweise 5 bis
- 30 30 Gew.%, bezogen auf das Minigranulat, zugesetzt. Die Treibmittelzugabe kann dabei vor, während oder nach dem Aufheizen des
  Reaktorinhalts erfolgen. geeignete Treibmittel sind organische
  Verbindungen mit einem Siedepunkt zwischen -5 und 150 °C,
  beispielsweise Alkane, Ketone und Ether, sowie anorganische Gase,
- 35 wie Stickstoff und Kohlendioxid. Besonders bevorzugt sind  $\text{C}_4\text{-}$  bis  $\text{C}_6\text{-}Kohlenwasserstoffe}.$

Beim Imprägnieren sollte die Temperatur in der Nähe der Erweichungstemperatur des Propylenpolymerisats liegen. Sie kann 40 °C

- 40 unter bis bis 15 °C über der Schmelztemperatur (Kristallitschmelzpunkt) liegen. bevorzugt sind Imprägniertemperaturen zwischen 120 °C und 160 °C. Je nach Art und Menge des Treibmittels sowie nach der Höhe der Temperatur stellt sich im Reaktor ein Druck ein, der im allgemeinen höher als 2 bar ist und 40 bar nicht
- 45 übersteigt. Die Imprägnierzeiten liegen im allgemeinen zwischen 0,5 und 10 Stunden, wonach der Reaktor schnell entspannt wird. Dabei blähen die mit Treibmittel imprägnierten Propylenpolymeri-

sat-Partikel auf. Bedingt durch den Zellöffner entstehen dabei die erfindungsgemäßen offenzelligen Schaumstoffpartikel. Nach dem Entspannen und Ablassen aus dem Reaktor werden die Schaumstoffpartikel von Suspensionsmedium abgetrennt und gewaschen. Falls ein wasserlöslicher Zellöffner eingesetzt wurde, wird dieser weitgehend mit ausgewaschen. Im Falle wasserunlöslicher Zellöffner bleiben diese im Schaumstoffpartikel enthalten.

Die erfindungsgemäßen offenzelligen Schaumstoffpartikel haben be10 sonders gute mechanische Eigenschaften, wenn sie im DSC-Schmelzdiagramm mindestens einen Hochtemperaturpeak bei einer höheren
temperatur als dem Schmelzpeak des eingesetzten Propylenpolymerisats aufweisen. Die Mittlere Partikelgröße der Schaumstoffpartikel beträgt 1 bis 10 mm, vorzugsweise 2 bis 8 mm; ihre
15 Schüttdichte kann zwischen 5 und 200 g/l, vorzugsweise zwischen
10 und 100 g/l liegen. Sie sind gekennzeichnet durch eine Offenzelligkeit (nach DIN-ISO 4590) von mehr als 40 %, vorzugsweise
mehr als 50 % und insbesondere mehr als 75 %. Im Idealfall sind
praktisch alle Zellen geöffnet, d.h. das Schaumgerüst besteht nur
20 aus Zellstegen. Der mittlere Zelldurchmesser beträgt vorzugsweise
0,01 bis 0,5 mm, insbesondere 0,05 bis 0,3 mm.

Aus dem erfindungsgemäßen Schaumstoffpartikeln können nach bekannten Verfahren durch Nachexpandieren und Versintern Schaum-25 stoff-Formteile hergestellt werden.

Die in den Beispielen genannten Teile (TL) beziehen sich auf das Gewicht.

## 30 Beispiele

Nachstehend bedeutet TL Gewichtsanteile.

## Einsatzstoffe:

35

PP1: Novolen 3200 MC; Polypropylen der Basell GmbH

POM1: Ultraform N 2320 (BASF AG)

PA1: Ultramid B 3 (BASF AG)

PS1: Standart-Polystyrol mit  $M_w = 195.000 \text{ g/Mol}$ ,

40 MVR =  $10 \text{ cm}^3/10 \text{ min (BASF AG)}$ 

PVP1: Polyvinylpyrrolidon, Kollidon K 30 der BASF AG

Glas: Schnittglas 3786

Wachs1: Luwax AF 31; Polyethylen (Mn 3000) der BASF AG

Talkum: HP 325

45 s-Pentan: techn. Pentanisomerengemisch

n/i-Butan: techn. Butanisomerengemisch

Antiblock1: CaCO<sub>3</sub>;



Antiblock2: Triscalciumphosphat Tensid1: Fettalkoholoxylat

Tensid2: Arylsulfonat

## 5 Herstellung der Granulate:

Zur Herstellung der Granulate wurden die Einsatzstoffe gemischt, dem Extruder zugeführt und zu einem Minigranulat verarbeitet (d: 0,8 - 1,2 mm; I:1,8 - 3 mm).

10

 $\mbox{ Granulat1 (G1):} \quad \mbox{100 Tl PP1, 20 Tl POM1, 1 Tl Talkum, 0,5 Tl }$ 

Wachs1

Granulat2 (G2): 100 Tl PP1, 34 Tl POM1, 2,8 Tl Talkum, 0,5 Tl

Wachs1

15 Granulat3 (G3): 100 Tl PP1, 25 Tl Glas, 0,5 Tl Wachs1

Granulat4 (G4): 100 Tl PP1, 20 Tl PA1, 1 Tl Talkum, 0,5 Tl

Wachs1

Granulat5 (G5): 100 Tl PP1, 25 Tl PVP1, 1,25 Tl Talkum, 0,6 Tl

Wachs1

20 Granulat6 (G6): 100 Tl PP1, 20 Tl Talkum, 0,5 Tl Wachs1

Granulat7 (G7): 100 Tl PP1, 20 Tl PS1, 1 Tl Talkum, 0,5 Tl

Wachsl

Verschäumen der Granulate

25

In der Tabelle sind die erreichten Schüttdichten sowie die an diesen Schaumpartikeln gemessenen Anteile offener Zellen angegeben. Die Bestimmung der Offenzelligkeit erfolgte an den Schaumpartikeln in Anlehnung an DIN-ISO 4590.

30

Beispiele 1 bis 4

In einem druckfesten Rührbehälter wurden jeweils 100 Tl Granulat, 6,7 Tl Antiblock1, 0,13 Tl Tensid1, 230 Tl Wasser und die in der 35 Tabelle angegebene Menge n/i-butan zugegeben. Dann wurde der Behälter in ca. 55 min auf die in der Tabelle genannte Imprägniertemperatur (IMT) gebracht und das Granulat bei Erreichen dieser Temperatur, durch Entspannen des Inhalts auf Umgebungsdruck, verschäumt.

40

Beispiele 5 bis 10

In einem druckfesten Rührbehälter wurden auf jeweils 100 Tl Granulat, 8,75 Tl Antiblock2, 0,33 Tl Tensid2, 234 Tl Wasser und

**45** die in der Tabelle angegebene Menge n/i-Butan zugegeben. Dann wurde der Behälter in ca. 55 min auf die in der Tabelle genannte Imprägniertemperatur (IMT) gebracht und das Granulat bei Errei-



chen dieser Temperatur, durch entspannen des Inhalts auf Umgebungsdruck, verschäumt.

w	,
4	1
٦	١
Q	)
9	1
Œ	•
	•

		Bei-Bei spiel 1 spi	Bei- spiel 2	Bei- spiel 3	Bei- spiel 4	Bei- spiel 5	Bei- spiel 6	i- Bei- Bei- Bei- Bei- Bei- Bei- Bei- Be	Bei- spiel 8	Bei- spiel 9	Bei- spiel 10
Granulat		G1	G1	G1	G1	G2	G3	₽9	GS	95	67
] IMI	[0,]	129.0	129,0	128,7	127,6	128,0	127,5	130,0	129,0	130,0	136,0
Treibmittel [TL]	TL)	24	20	20	20	24	24	35	24	32	16
Schüttdichte [g/l]	g/1]	18	31	30	37	15	11	14	6	15	13
Offene Zellen [%]	8]	43	42	51	9	80	59	64	. 69	10	6

[TL] = Gewichtsteile pro 100 Teile PP-Minigranulat

Die Beispiele 9 und 10 sind Vergleichsbeispiele

## Patentansprüche

- Offenzellige Schaumstoffpartikel mit einer mittleren
   Partikelgröße von 1 bis 10 mm und einer Schüttdichte von 5 bis 200 g/l auf Basis von Propylenpolymerisaten, gekennzeichnet durch eine Offenzelligkeit (nach DIN-ISO 4590) von mehr als 40 %.
- 10 2. Offenzellige Schaumstoffpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Propylenpolymerisat ein Homopolymerisat oder ein Copolymerisat des Propylens mit bis zu 15 Gew.% Ethylen und/oder Buten-1 ist.
- 15 3. Offenzellige Schaumstoffpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie im DSC-Thermodiagramm mindestens einen Hochtemperaturpeak bei einer höheren Temperatur als dem Schmelzepeak des eingesetzt Propylenpolymerisats aufweisen.
- 20 4. Offenzellige Schaumstoffpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mittlere Zelldurchmesser 0,01 bis 0,5 mm beträgt.
- 5. Offenzellige Schaumpartikel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet dass Sie einen Gehalt von 1 bis 40 Gew.% eines Zellöffners enthalten.
- 6. Verfahren zur Herstellung der offenzelligen Schaumstoffpartikel nach Anspruch 1 durch Imprägnieren von Propylenpolymerisat-Partikeln in Suspension in einem Druckbehälter bei erhöhter Temperatur mit einem flüchtigen Treibmittel und anschließendem Entspannen, dadurch gekennzeichnet, dass die Propylenpolymerisat-Partikel 1 bis 40 Gew.% eines Zellöffners enthalten.

35

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Treibmittel eine organische Verbindung mit einem Siedepunkt zwischen -5 und 150 °C, vorzugsweise ein  $C_4$ - bis  $C_6$ -Kohlenwasserstoff, oder ein anorganisches Gas ist.

40

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellöffner ein polarer, wasserunlöslicher Thermoplast, vorzugsweise ein Polyamid oder Polyoxymethylen ist.



9. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellöffner ein nadelförmiger anorganischer Feststoff, vorzugsweise Schnittglas mit einer Länge von 0,25 bis 5 mm ist.

5

- 10. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Zellöffner ein wasserlösliche Polymeres, vorzugsweise Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylacetat oder Polyethylenoxid ist.
- 10 11. Offenzellige Schaumstoff-Formteile, hergestellt durch Nachexpandieren und Versintern der Schaumstoff-Partikel nach Anspruch 1.

15

20

25

30

35

40

	·	
PCT/L	3/0689	95

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J9/18 C08J C08J9/00 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included. In the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Category 9 Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages DE 199 50 420 A (BASF AG) 1-10 X 26 April 2001 (2001-04-26) page 2, line 65 -page 3, line 60 page 4, line 24-36 page 4, 11ne 5-66 page 5; examples 2,3 11 the whole document 1-10 EP 0 831 115 B (BASF AG) 8 May 2002 (2002-05-08) the whole document Y column 3, line 48-52 11 Patent family members are tisted in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. Special categories of cited documents: or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance invention \*E\* earlier document but published on or after the International "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docudocument referring to an oral disclosure, use, exhibition or ments, such combination being obvious to a person skilled other means in the art. document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed \*&\* document member of the same patent family Date of the actual completion of the international search Date of mailing of the international search report 05/11/2003 30 October 2003 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016 Lartigue, M-L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Infor

on patent family members

PCT/203/06895

2 4

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
DE 19950420	A	26-04-2001	DE	19950420 A1	26-04-2001
	- +		AU	7917500 A	30-04-2001
			BR	0014892 A	18-06-2002
			CA	2388134 A1	26-04-2001
			CN	1382179 T	27-11-2002
			WO	0129119 A1	26-04-2001
			EP	1228127 A1	07-08-2002
			HU	0203128 A2	28-01-2003
			JP	2003512491 T	02-04-2003
			NO	20021852 A	03-06-2002
			TW	527387 B	11-04-2003
			US	6476089 B1	05-11-2002
			US	6448300 B1	10-09-2002
EP 0831115	В	25-03-1998	DE	19638039 A1	19-03-1998
E. 0001110		20 00 1000	DE	59707208 D1	13-06-2002
			ĒΡ	0831115 A2	25-03-1998

a. Klassifizierung des anmeldungsgegenstandes IPK 7 C08J9/18 C08J9/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## EPO-Internal

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 199 50 420 A (BASF AG) 26. April 2001 (2001-04-26) Seite 2, Zeile 65 -Seite 3, Zeile 60 Seite 4, Zeile 24-36	1-10
	Seite 4, Zeile 5-66	
	Seite 5; Beispiele 2,3	
Υ	das ganze Dokument	11
A	EP 0 831 115 B (BASF AG) 8. Mai 2002 (2002-05-08)	1-10
Y	das ganze Dokument Spalte 3, Zeile 48-52	11

	Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen
لسا	entnehmen

- Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

05/11/2003

30. Oktober 2003

Bevollmächtigter Bediensteter

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016

Lartique, M-L

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, di

elben Patentfamilie gehören

PCT/3/06895

Im Recherchenbericht ingeführtes Patentdokumen	ŧ	Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19950420		26-04-2001	DE	19950420 A1	26-04-2001
<b>50 250 50</b> 1.25	• •		AU	7917500 A	30-04-2001
			BR	0014892 A	18-06-2002
			CA	2388134 A1	26-04-2001
			CN	1382179 T	27-11-2002
			WO	0129119 A1	26-04-2001
			EP	1228127 A1	07-08-2002
			HU	0203128 A2	28-01-2003
			JP	2003512491 T	02-04-2003
			NO	20021852 A	03-06-2002
			TW	527387 B	11-04-2003
			US	6476089 B1	05-11-2002
			US	6448300 B1	10-09-2002
EP 0831115	В	25-03-1998	DE	19638039 A1	19-03-1998
L. COULTE		20 00 2000	DE	59707208 D1	13-06-2002
			ĒΡ	0831115 A2	25-03-1998